

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
5 juillet 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/48119 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>:  
C10G 27/12, 67/12, 53/14

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/03711

(22) Date de dépôt international:  
28 décembre 2000 (28.12.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/16559 28 décembre 1999 (28.12.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): ELF AN-  
TAR FRANCE [FR/FR]; Tour Elf, 2, place de la Coupole,  
La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): RABION,  
Alain [FR/FR]; 15, place de la Libération, F-64000

Pau (FR). FAJULA, François [FR/FR]; 5, impasse des  
Garances, F-34820 Teyran (FR). BERNARD, Jean-René  
[FR/FR]; 3, Hameau du Val d'Ozon, F-69360 Serezin du  
Rhône (FR). HULEA, Vasile [RO/RO]; Faculté de Chimie  
Industrielle, 71, rue D. Mangeron, Boîte Postale 2007,  
R-6600 Iasi (RO).

(74) Mandataire: CABINET JOLLY; 54, rue de Clichy,  
F-75009 Paris (FR).

(81) États désignés (national): CA, JP, US, ZA.

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, TR).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR DESULPHURIZING THIOPENE DERIVATIVES CONTAINED IN FUELS

(54) Titre: PROCEDE DE DESULFURATION DES DERIVES DU THIOPHENE CONTENUS DANS DES CARBURANTS

(57) Abstract: The invention concerns a method for selectively desulphurizing thiopene compounds contained in hydrocarbons derived from crude oil distillation, whether refined or not, which consists in oxidising the thiophene sulphur atoms into sulphone in the presence of an oxidising agent and in separating said sulphonated compounds from said hydrocarbons. The invention is characterised in that it consists in oxidising the thiophene compounds in a two-phase turbulent medium comprising a hydrocarbon phase and an aqueous phase, in the presence of at least an oxidising agent soluble in at least one of the two phases and of at least a metal catalyst in soluble or dispersed form in a liquid or in solid form, separation and oxidation occurring simultaneously.

(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé de désulfuration sélective des composés thiophéniques contenus dans les hydrocarbures issus de la distillation du pétrole brut, raffinés ou non, dans lesquels on oxyde les atomes de soufre thiophénique en sulfone en présence d'un agent oxydant et on sépare ces composés sulfonés desdits hydrocarbures. Selon l'invention, on oxyde les composés thiophéniques en milieu turbulent biphasique comprenant une phase hydrocarbonée et une phase aqueuse, en présence d'au moins un agent oxydant soluble dans au moins une des deux phases et d'au moins un catalyseur métallique sous forme soluble ou dispersée dans un liquide ou sous forme solide, la séparation se produisant simultanément à l'oxydation.

WO 01/48119 A1

## PROCEDE DE DESULFURATION DES DERIVES DU THIOPHENE CONTENUS DANS DES CARBURANTS.

La présente invention concerne un procédé de désulfuration de carburants, c'est-à-dire à la fois de gazoles, de kérosènes et d'essences. Il vise en particulier la désulfuration de carburants contenant des composés du thiophène.

La présence de soufre dans les carburants constitue un problème considéré aujourd'hui comme majeur pour l'environnement. En effet, par combustion, le soufre est converti en divers oxydes de soufre, qui peuvent se transformer en acides, contribuant ainsi à la formation de pluies acides.

Généralement, les raffineries utilisent des procédés d'hydrodésulfuration catalytique pour abaisser la teneur en soufre des carburants. Ainsi, les gazoles issus directement de la distillation sont traités dans des réacteurs travaillant entre 300 et 400 °C, sous une pression d'hydrogène comprise entre 30 et 100.10<sup>5</sup> Pa (entre 30 et 100 bars) et à des vitesses spatiales horaires comprises entre 0,5 et 4 h<sup>-1</sup>. Les composés soufrés du carburant réagissent avec l'hydrogène au contact du catalyseur disposé en lit fixe et constitué de sulfures de métaux des groupes VI et VIII déposés sur de l'alumine, par exemple des sulfures de cobalt et de molybdène ou des sulfures de nickel et de molybdène. Du fait des conditions opératoires et de la consommation d'hydrogène, ces procédés peuvent être coûteux en investissement et en fonctionnement, et d'autant plus dans le cas où l'on cherche à produire des carburants à très basse teneur en soufre. Ainsi, pour désulfurer un carburant contenant initialement 1 % en poids de soufre jusqu'à une teneur en soufre comprise entre 0,05 et 0,005 % en poids, la taille du réacteur peut être multipliée par 4 et il faut également augmenter la quantité d'hydrogène nécessaire à la réaction. On comprend ainsi pourquoi il est particulièrement difficile d'éliminer des traces de soufre, en particulier si le soufre est contenu dans des molécules réfractaires comme le dibenzothiophène alkylé en position 4, ou 4 et 6.

Dans certains pays, comme la Suède, les Etats Unis, (notamment en Californie) et d'autres, la teneur en soufre total des gazoles est déjà limitée à 0,005 % en poids. Cette limitation pourrait se généraliser à terme dans les pays de l'OCDE.

Parallèlement, la teneur en soufre total dans les essences en France est limitée à 0,05 % en poids, mais cette limite devrait bientôt être abaissée à 0,005 % en poids ou moins en 2005, et cela dans toute l'Europe.

5 Les essences, contrairement aux gazoles, ne sont pas obtenues seulement par distillation directe, mais également par divers procédés tels que le réformage des naphtas, l'isomérisation des naphtas légers, l'alkylation des butane ou propane produisant l'isooctane, la méthoxylation de l'isobutène et le craquage catalytique des distillats  
10 sous vide ou des résidus atmosphériques. Le craquage fournit entre 20 et 60 % en poids de l'essence finale et ce sont les essences produites via ce procédé qui amènent les composés soufrés dans l'essence, si on excepte les faibles quantités de soufre présentés dans les essences de distillation directe.

15 Pour désulfurer ces essences de craquage, il est classique de mettre en œuvre des procédés semblables à ceux décrits pour l'hydrodésulfuration des gazoles, pour lesquels les conditions opératoires sont plus sévères en pression d'hydrogène, en vitesse spatiale et en température. Là encore, ces procédés sont coûteux en  
20 investissement, en fonctionnement et en hydrogène, compte tenu des teneurs en soufre que l'on veut atteindre. Il est cependant possible d'atteindre, de façon classique, des teneurs en soufre total dans ces essences de craquage comprises entre 0,005 et 0,03 % en poids, selon la quantité d'hydrocarbures traités et la sévérité de l'hydrotraitement de  
25 ces hydrocarbures avant l'étape de craquage. En l'absence d'hydrotraitement, la teneur en soufre total dans l'essence de craquage pourrait atteindre jusqu'à 0,1% en poids. Pour réduire cette teneur en soufre, il est possible d'ajouter au catalyseur de craquage des additifs décomposant les mercaptans et les sulfures formés dans l'essence  
30 recueillie. Malheureusement, ces additifs n'ont aucun effet ou qu'un effet limité sur les dérivés benzothiophéniques, même si les hydrocarbures chargés dans l'unité de craquage catalytique ont été préalablement hydrodésulfurés, c'est-à-dire que les mercaptans et les sulfures en ont été éliminés.

35 Un inconvénient majeur de l'hydrodésulfuration des essences de craquage est que, parallèlement à la désulfuration, il y a hydrogénation partielle des oléfines. Or, ces oléfines sont responsables du bon indice

d'octane de l'essence, et leur disparition se traduit par une baisse de cet indice, donc une qualité moindre de l'essence. Pour compenser cette perte, on peut soit introduire d'autres constituants pour améliorer cet indice, soit retraiter l'essence elle-même pour augmenter cet indice. Comme l'ajout d'un nouveau traitement ou de nouveaux composés dans l'essence en vue d'en améliorer la qualité grève d'autant son prix de revient, on comprend l'avantage que peut présenter un procédé de traitement visant à désulfurer les composés soufrés et, plus sélectivement, les composés benzothiophéniques, laissant les molécules non soufrées intactes et limitant l'utilisation d'hydrogène.

Les procédés d'oxydation sélective des composés soufrés peuvent remplir ce rôle. Parmi les méthodes et procédés développés pour réduire la quantité de soufre présent dans les carburants sous forme de dérivés du thiophène, l'oxydation par des peroxydes organiques, des hydroperoxydes organiques, le peroxyde d'hydrogène et des peracides organiques en présence ou en l'absence de catalyseurs à base de composés organométalliques ou d'oxydes métalliques, a été envisagée (voir US 3 668 117, US 3 565 793, EP 0 565 324 et les publications de T.A. KOCH, K.R. KRAUSE, L. EMANZER, H. MEHDIZADEH, J.M. ODOM, S.K. SENGUPTA, New J. Chem., 1996, 20, 163-173 et de F.M. COLLINS, A.R. LUCY, C. SHARP, J. of Molecular Catalysis A : Chemical 117 (1997) 397-403).

Pour les procédés mettant en œuvre des catalyseurs métalliques à base de molybdène et de tungstène en présence de peroxyde d'hydrogène, on opère à des températures supérieures à 60 °C et il y a surconsommation de peroxyde d'hydrogène, une partie de cet oxydant étant décomposée par le catalyseur utilisé. L'utilisation des peracides, oxydants très puissants, obtenus par réaction de peroxyde d'hydrogène et d'un acide carboxylique tel que l'acide formique ou l'acide acétique, est très dangereuse à ces températures en milieux hydrocarbonés, en raison des risques d'explosion en cas de choc ou en présence de lumière. De plus, ils sont moins efficaces que le peroxyde d'hydrogène et moins sélectifs vis-à-vis des composés soufrés, de sorte qu'ils peuvent oxyder notamment les oléfines.

Dans toutes ces méthodes et procédés, on transforme les dérivés du thiophène en leur forme sulfonée et/ou sulfonique. Cependant, pour certains de ces composés même si on travaille à forte température, la

réaction est relativement lente et la conversion totale n'est pas atteinte en moins d'une heure, sinon en utilisant de très fortes concentrations d'oxydants, souvent très supérieures aux quantités nécessaires à l'oxydation quasi-stoechiométrique des dérivés soufrés.

5 D'autres procédés d'oxydation utilisent des phtalocyanines ou des polyphthalocyanines métallées en présence d'oxygène ou d'ozone pour transformer les mercaptans et l'H<sub>2</sub>S contenus dans les produits pétroliers en disulfures organiques, comme décrit, par exemple, dans les brevets N° US 3 565 959 et US 3 039 855. Cependant de tels  
10 procédés ne permettent pas d'oxyder les composés du thiophène qui demeurent ainsi dans les produits pétroliers. En outre, appliqués aux essences de craquage catalytique, ces procédés favorisent la formation de gommes par polymérisation des oléfines, ce qui rend ces essences impropres.

15 La présente invention vise donc à proposer un procédé de désulfuration des carburants contenant des composés thiophéniques, sans diminution de l'indice du nombre d'octane ou du nombre de cétane, parfois même avec augmentation de ces indices. Elle concerne particulièrement le traitement de finition des gazoles hydrotraités, des  
20 kérosènes et des essences de craquage catalytique, fortement concentrés en composés thiophéniques réfractaires aux hydrogénations.

La présente invention a donc pour objet un procédé de désulfuration sélective des composés thiophéniques contenus dans les hydrocarbures issus de la distillation du pétrole brut, raffinés ou non,  
25 consistant à oxyder les atomes de soufre thiophénique en sulfone en présence d'un agent oxydant et à séparer les composés sulfonés des dits hydrocarbures, caractérisé en ce qu'on oxyde les composés thiophéniques en un milieu turbulent biphasique comprenant une phase hydrocarbonée et une phase aqueuse, en présence d'au moins un  
30 agent oxydant soluble dans au moins une des deux phases et d'au moins un catalyseur métallique sous forme liquide ou solide, la séparation se produisant simultanément à l'oxydation.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de permettre une oxydation sélective du soufre thiophénique en sulfone. La séparation  
35 des sulfones des hydrocarbures est immédiate, celles-ci se retrouvant dans la phase aqueuse. En outre, cette oxydation n'a aucun effet sur les oléfines, ce qui ne modifie pas, dans les essences de craquage

catalytique, l'indice d'octane ni la teneur en composés aromatiques non soufrés. Le procédé d'oxydation selon l'invention améliore en outre le nombre de cétane des gazoles.

5 Ces effets spécifiques sont liés à l'effet de synergie des agents oxydants retenus et des catalyseurs utilisés.

Ainsi, dans le cadre de la présente invention, l'agent oxydant est choisi dans le groupe constitué par les peroxydes organiques, le peroxyde d'hydrogène, les hydroperoxydes organiques, les peracides et les persulfates alcalins et alcalino-terreux.

10 Parmi les catalyseurs utilisables dans le cadre de la présente invention, on mentionnera les phtalocyanines métalliques, éventuellement substituées par des groupements alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone et/ou des groupements sulfoniques, les catalyseurs comprenant un support du groupe constitué par les silices,  
15 les alumines, les zircones, les aluminosilicates amorphes ou cristallins, les aluminophosphates et les solides mésoporeux, seuls ou en mélange, comprenant éventuellement au moins un métal du groupe constitué par le titane, le zirconium, le vanadium, le chrome, le molybdène, le tungstène, le fer, le manganèse et le tungstène, ces métaux pouvant être  
20 introduits dans le réseau du support ou imprégnés sous forme complexée ou non. Parmi ces catalyseurs, les catalyseurs au titane non oxydé sont préférés.

Pour compléter l'extraction, c'est-à-dire le passage des composés thiophéniques sulfonés de la phase hydrocarbonée dans la phase  
25 aqueuse et accélérer la réaction d'oxydation, on ajoute au milieu réactionnel biphasique un solvant miscible dans l'eau et peu miscible dans les hydrocarbures, choisi dans le groupe constitué par les alcanols comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, l'acétonitrile, le diméthyl formamide, le nitrométhane, le nitrobenzène, dans un rapport  
30 eau/solvant compris entre 1/99 à 99/1 et de préférence entre 25/75 et 75/25. Pour récupérer les composés sulfonés issus de la réaction d'oxydation, on pourrait également procéder par distillation et/ou absorption sur un oxyde réfractaire de type alumine ou silice, et/ou par précipitation de ces composés oxydés, selon des procédures connues,  
35 telles que décrites dans les brevets EP 0 585 324 et EP 0 482 841.

Dans un mode préféré de mise en œuvre du procédé de l'invention, le rapport molaire catalyseur métallique (exprimé en métal) /oxydant

varie de  $1/10^5$  à  $100/1$  dans le milieu réactionnel biphasique, la température de réaction est comprise entre la température ambiante et  $90^\circ\text{C}$  et de préférence entre  $50$  et  $90^\circ\text{C}$ , sous pression atmosphérique, et le pH de la solution aqueuse est maintenu inférieur à  $12$  et de préférence compris entre  $4$  et  $9$ .

Dans un mode particulier de mise en œuvre de l'invention, parmi les catalyseurs métalliques constitués de phtalocyanines métalliques, on préfère les phtalocyanines de fer, éventuellement substituées par des groupements alkyles comprenant de  $1$  à  $4$  atomes de carbone et/ou des groupements sulfones, en solution aqueuse ou supportées sur une phase solide choisie dans le groupe des oxydes métalliques réfractaires tels que l'alumine, la zircone, la silice, le tungstate, les argiles et les résines organiques telles que les résines cationiques fonctionnalisées par des groupements ammonium. Dans ce mode de réalisation, les phtalocyanines métalliques ne sont pas sous forme substituée par des groupements sulfoniques et peuvent être liées au support par des liaisons ioniques ou covalentes de type sulfonamide.

Lorsque le catalyseur métallique est un catalyseur au titane non oxydé, on préfère les zéolithes au titane, sans titane extra-réseau, de diamètre de pores d'au moins  $0,65$  nm, et les composites mésoporeux au titane, et encore plus particulièrement la zéolithe bêta au titane. Ces zéolithes peuvent être préparées en mettant en œuvre le procédé décrit dans le brevet EP 0 842 114.

Dans ce mode particulier de mise en œuvre de l'invention, le rapport molaire catalyseur métallique (exprimé en métal) / oxydant varie de  $1/10$  à  $1/40$  dans le milieu réactionnel biphasique.

Selon l'invention, les oxydants sont choisis parmi les composés de formule générale  $R_1OOR_2$ , dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  sont identiques ou différents, choisis parmi l'hydrogène et les groupements alkyle, linéaires ou ramifiés, comprenant de  $1$  à  $30$  atomes de carbone.

Dans un mode préféré, l'oxydant de formule  $R_1OOR_2$  est choisi dans le groupe constitué par le peroxyde d'hydrogène, le *ter*butyl hydroperoxyde et le *tert*butylperoxyde. Les oxydants préférés sont le *ter*butylperoxyde et le peroxyde d'hydrogène, ce dernier étant largement préféré pour son effet peu polluant.

D'autres oxydants de l'invention, les peracides de formule  $R_3COOOH$ , sont choisis tels que  $R_3$  est l'hydrogène ou un groupement

alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 30 atomes de carbone. Ils sont choisis de préférence dans le groupe constitué par l'acide peracétique, l'acide performique et l'acide perbenzoïque. Pour éviter tout problème d'explosion, ils sont formés in situ par addition progressive d'une petite quantité d'un mélange peroxyde d'hydrogène/acide carboxylique.

Quels que soient l'oxydant et le catalyseur utilisés, le rapport massique solution aqueuse/hydrocarbures varie de 10/1 à 1/10. De préférence, on opérera avec un rapport variant de 2/1 à 1/5.

Un deuxième objet de l'invention est l'application du procédé défini ci-dessus au traitement spécifique de finition des essences issues du craquage catalytique ou encore au traitement des gazoles ayant été préalablement hydrotraités et des kérosènes, pour une meilleure économie du procédé.

Les exemples ci-après visent à illustrer l'efficacité du procédé de l'invention, sans en limiter la portée.

Dans ces exemples, on se réfèrera aux figures 1 et 2 des dessins annexés, qui seront explicitées respectivement dans les Exemples I et V correspondants.

#### EXEMPLE I

Le présent exemple vise à montrer l'activité de la combinaison phtalocyanine métallée/peroxyde d'hydrogène vis-à-vis de l'oxydation des dérivés du thiophène présents dans les carburants, principalement le benzothiophène (BT), le dibenzothiophène (DBT) et le 4,6 diméthyldibenzothiophène (DMBT).

Les phtalocyanines métallées utilisées sont des sulfophtalocyanines de fer (FePcS), de cobalt (CoPcS) et de Nickel (NiPcS). Les essais ont lieu en milieu bi-phasique organo-(acétonitrile/eau) aqueux à pH 7,7, le rapport oxydant phtalocyanine métallée étant 20/1, la température étant la température ambiante de 20°C et la pression étant la pression atmosphérique, le mélange étant agité.

A titre d'essais comparatifs et pour montrer l'efficacité du catalyseur, on effectue des oxydations de ces mêmes dérivés thiophéniques, mais, d'une part, en présence d'un catalyseur constitué d'une zéolithe TS-1 (zéolithes dont le diamètre des pores est inférieur à

0,6 nm) et de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  et, d'autre part, en présence de phtalocyanine de fer et de l'oxygène de l'air.

Les dérivés du thiophène à oxyder sont introduits dans l'acétonitrile à 1 mmole/l. Le Tableau 1 ci-après rassemble les résultats en pourcentage d'oxydation obtenu au bout de 30 minutes de réaction.

TABLEAU 1

Catalyseur/ Oxydant	Concentration oxydant (eqS)	% Oxydation en sulfone		
		BT (1mM)	DBT(1mM)	DMBT(1mM)
$H_2O_2$	2	3	<1	<1
FePcS (air)		0	0	0
FePcS/ $H_2O_2$	2	90	95	95
FePcS/ $H_2O_2$	3	100	100	100
CoPcS/ $H_2O_2$	2	<1	<1	<1
NiPcS/ $H_2O_2$	2	<1	<1	<1
TS-1/ $H_2O_2$	2	0	0	0

La figure 1 est une courbe illustrant l'évolution de la teneur en DBT (dibenzothiophène) restant dans le milieu biphasique acétonitrile/eau en fonction du temps.

A température ambiante et à pression atmosphérique, l'oxydation des dérivés du thiophène par les peroxydes seuls ou par la phtalocyanine métallique sulfonée seule en milieu aéré, est inefficace.

Par contre les couples phtalocyanines de fer/peroxydes catalysent très efficacement l'oxydation des dérivés BT, DBT et DMBT du thiophène en sulfone. Il est à noter que le DMBT, substrat difficile à oxyder en raison de l'encombrement stérique des groupes méthyle en position  $\beta$  du soufre est oxydé aussi rapidement que le DBT.

Par contre, les sulfophtalocyanines de cobalt et de nickel, ainsi que la TS-1 sont inefficaces pour une telle oxydation, dans les conditions de réaction.

#### EXEMPLE II

Le présent exemple vise à présenter l'oxydation du dibenzothiophène en catalyse biphasique liquide/liquide, en choisissant

l'heptane comme solvant de la phase organique. La phase aqueuse est composée de tampon de pH 7,7 constitué de phosphate et d'acétone, de manière à solubiliser la sulfophtalocyanine de fer et un minimum de DBT (partition initiale du DBT 95:5, phase organique / phase aqueuse).

5 On opère dans les conditions suivantes :

DBT : 1 mmol/l ; FePcS 0,1 mmol/l ;  $H_2O_2$  : ajouté en continu 5 eq/h ; température : 20°C ; pression atmosphérique ; agitation magnétique.

10 Dans les conditions de réaction utilisées, l'oxydation catalysée du DBT est totale après 30 min de réaction, soit après l'ajout de 2,5 équivalents de  $H_2O_2$ . Le DBT est converti entièrement en sulfone correspondant lequel est stable vis à vis du système oxydant utilisé et est partagé entre les deux phases (portion finale de la sulfone 1/3, phase organique / phase aqueuse).

15

### EXEMPLE III

20 Le présent exemple concerne l'oxydation en mélange triphasique, lorsque le catalyseur est un catalyseur au titane non oxydé sous forme solide dispersé dans le mélange réactionnel biphasique . Deux types de catalyseur ont été testés : Ti-bêta (zéolithe avec une structure BEA) et Ti-HMS (composite mésoporeux au titane). La Ti-bêta (sans titane extra-réseau) a été obtenue à partir d'une zéolithe du commerce post-traitée selon la procédure décrite dans le brevet EP 0 842 114.

25 Le composite mésoporeux au titane a été obtenu par co-précipitation, en milieu fortement acide, de silicate et d'oxyde de titane, en présence de tensioactif non ionique de type pluronic

Les principales caractéristiques des catalyseurs sont présentées dans le Tableau 2 ci-après.

30

TABLEAU 2

Catalyseur	Ti/(Ti+Si) mole/mole	Surface BET m <sup>2</sup> /g	Diamètre des particules, $\mu$	Vmp (ml/g)
Ti-bêta	0,008	470	0,3	0,28
Ti-HMS	0,024	838	10	0,42

L'oxydant utilisé est le peroxyde d'hydrogène. La fraction à oxyder est une solution de benzothiophène et dibenzothiophène dans du n-décane. On introduit dans un réacteur de 60 ml le milieu de réaction contenant 0,5 mmole de benzothiophène, 0,5 mmole de dibenzothiophène, 20 ml de n-décane, 1 ml de solution aqueuse contenant 30 % en poids de peroxyde d'hydrogène, 100 mg de catalyseur et 20 ml d'un solvant non miscible dans le n-décane, qui peut être un alcool, l'acétonitrile ou l'eau. Le milieu est agité énergiquement au moyen d'un agitateur magnétique et l'ensemble est maintenu à une température de 70°C ( ou 64,5°C si le méthanol est le solvant), sous pression atmosphérique.

Après réaction, les phases hydrocarbonées et aqueuses sont séparées par simple décantation.

Les conversions des composés soufrés sont présentées dans le Tableau 3 ci-après, après cinq heures de réaction.

TABLEAU 3

Catalyseur	Solvant	Conversion, %	
		Benzothiophène	Dibenzothiophène
Ti-HMS	acétonitrile	56,0	67,0
Ti-bêta	méthanol	100	93,7
Ti-bêta	acétonitrile	96,7	91,0
Ti-bêta	eau	64,3	25,0

On constate d'après ces résultats que les deux catalyseurs sont efficaces pour oxyder les thiophènes. L'efficacité du solvant est liée à la solubilité des produits d'oxydation. Ainsi, ils sont beaucoup plus solubles dans le méthanol et l'acétonitrile que dans l'eau.

EXEMPLE IV

Le présent exemple vise l'oxydation en mélange triphasique, lorsque le catalyseur n'est pas un catalyseur au titane. On opère comme décrit à l'Exemple III.

Parmi les catalyseurs mis en œuvre dans cet exemple, les catalyseurs à base de solides mésoporeux HMS sont obtenus par co-précipitation en milieu fortement acide, de silicate et d'oxyde de

vanadium, de tungstène ou de molybdène, en présence de tensioactif non ionique de type pluronic.

Les catalyseurs à base d'alumine ou de zircone sont obtenus par imprégnation par voie humide de métatungstate d'ammonium ou de vanadate en solution aqueuse, puis séchage et enfin calcination à 500°C.

Le Tableau 4 ci-après rassemble les résultats obtenus avec ces catalyseurs.

TABLEAU 4

Catalyseur	Solvant	Conversion, %	
		Benzothiophène	Dibenzothiophène
V-HMS	méthanol	40,0	45.0
V-HMS	acétonitrile	51	55
Mo-HMS	acétonitrile	32	36
W-HMS	acétonitrile	20	27

Il est clair, d'après ce tableau et l'exemple précédent, que l'efficacité de la désulfuration des dérivés di benzothiophénique est très dépendant du compromis, nature du support, nature du métal et nature du solvant d'extraction des sulfones formées. Dans les conditions opératoires de l'exemple III, les catalyseurs au titane semblent être les plus efficaces.

EXEMPLE V

Le présent exemple vise à décrire la cinétique d'oxydation de composés soufrés contenus dans le kérosène. Le catalyseur utilisé est la Ti-bêta, dont les caractéristiques sont présentées dans l'Exemple III. La fraction traitée est un kérosène contenant 1310 ppm de soufre, présent dans la plupart des composés soufrés sous forme de composés thiophéniques.

On introduit dans un réacteur de 100 ml le milieu de réaction contenant 40 ml de kérosène, 0,35 ml de solution aqueuse à 30% en poids de peroxyde d'hydrogène, 1 g de catalyseur et 20 ml d'acétonitrile. Le milieu est agité énergiquement au moyen d'un agitateur magnétique et l'ensemble est maintenu à une température de 60°C, sous pression

atmosphérique. Le kérosène est ensuite lavé par de l'acétonitrile pour terminer la séparation avant de mesurer la teneur en soufre total.

Le taux de désulfuration du kérosène en fonction du temps de réaction est présenté sur la figure 2.

5 On constate d'après cette figure qu'au bout de 2 heures, 90% du soufre est éliminé. Les composés soufrés oxydés passent intégralement dans la phase contenant l'acétonitrile et l'eau.

#### EXEMPLE VI

10 Le présent exemple vise l'oxydation en mélange triphasique lorsque le catalyseur est un catalyseur au titane non oxydé sous forme solide dispersé dans le mélange réactionnel biphasique. Deux types de catalyseur ont été testés : Ti-bêta et Ti-HMS, dont les caractéristiques sont présentées dans l'Exemple III.

15 La fraction traitée est un kérosène contenant 1310 ppm de soufre, pour l'essentiel sous forme de composés thiophéniques.

20 On introduit dans un réacteur de 100 ml, le milieu de réaction contenant 40 ml d'hydrocarbures, 2 ml de solution aqueuse (30% gr) de peroxyde d'hydrogène, 200 mg de catalyseur et 20 ml d'un solvant non miscible avec les hydrocarbures, qui peut être un alcool, l'acétonitrile ou l'eau. Le milieu est agité énergiquement au moyen d'un agitateur magnétique et l'ensemble est maintenu à une température de 70°C, sous pression atmosphérique.

25 Après la réaction, les trois phases (kérosène, solvant + eau, catalyseur) ont été séparées par filtration et décantation. Aucune autre opération n'a été faite sur les fractions avant de les analyser.

L'efficacité des catalyseurs pris en en présence de peroxyde d'hydrogène est mesurée par la diminution du soufre dans la phase hydrocarbonée surnageante. Les résultats sont donnés dans le tableau 5 ci-après.

TABLEAU 5

Catalyseur	Solvant	Temps de réaction (h)	Phase analysée	Soufre, ppm	%Soufre éliminé
-	Acétonitrile	Extraction	kérosène	1220	7,0
Ti-HMS	Acétonitrile	9	kérosène	190	85,5
		9	MeCN	2500	
Ti-bêta	Acétonitrile	5	kérosène	80	94,0
		5	MeCN	2300	
Ti-bêta	Ethanol	5	kérosène	390	70,2
		10		300	77,0
		24		250	81,0
		24	kérosène lavé à l'acétonitrile	80	94,0
		24	EtOH	1800	
Ti-bêta	H <sub>2</sub> O	10	kérosène	840	36,0
		10	kérosène lavé à l'acétonitrile	300	77,1
		10	H <sub>2</sub> O	450	

5 On constate, d'après ce tableau, que les deux catalyseurs sont aussi efficaces pour oxyder le soufre présent dans le kérosène. Les produits d'oxydation (sulfones) sont très peu solubles dans les hydrocarbures et ils passent dans le solvant. L'efficacité du solvant est

10 liée à la solubilité des sulfones : acétonitrile > éthanol > eau.

## REVENDEICATIONS

1 - Procédé de désulfuration sélective des composés thiophéniques contenus dans les hydrocarbures issus de la distillation du pétrole brut, raffinés ou non, consistant à oxyder les atomes de soufre thiophénique en sulfone en présence d'un agent oxydant et à séparer les composés sulfonés des dits hydrocarbures, caractérisé en ce qu'on oxyde les composés thiophéniques dans un milieu turbulent biphasique comprenant une phase hydrocarbonée et une phase aqueuse, en présence d'au moins un agent oxydant soluble dans au moins une des deux phases, choisi dans le groupe constitué par les peroxydes organiques, le peroxyde d'hydrogène, les hydroperoxydes organiques, les peracides et les persulfates alcalins et alcalino-terreux, et d'au moins un catalyseur métallique sous forme soluble ou dispersé dans un liquide ou sous forme solide, la séparation se produisant simultanément à l'oxydation.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi les phtalocyanines métalliques, éventuellement substituées par des groupements alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone et/ou des groupements sulfoniques, et les catalyseurs comprenant un support du groupe constitué par les silices, les alumines, les zircons, les aluminosilicates amorphes ou cristallins, les aluminophosphates et les solides mésoporeux, seuls ou en mélange, comprenant éventuellement au moins un métal du groupe constitué par le titane, le zirconium, le vanadium, le chrome, le molybdène, le tungstène, le fer, le manganèse et le tungstène, ces métaux pouvant être introduits dans le réseau du support ou imprégnés sous forme complexée ou non, les catalyseurs au titane non oxydé étant préférés.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on ajoute au milieu réactionnel biphasique un solvant d'extraction choisi dans le groupe constitué par les alcanols comprenant de 1 à 4 atomes de carbones, l'acétonitrile, le diméthyl formamide, le nitrométhane, le nitrobenzène, dans un rapport eau /solvant compris de 1/99 à 99/1 et de préférence entre 25/75 et 75/25.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le rapport molaire catalyseur métallique (exprimé en métal)/oxydant est compris entre  $1/10^5$  et 100/1, que la réaction démarre à la température ambiante sous pression atmosphérique et que

le pH de la solution aqueuse est maintenu inférieur à 12 et de préférence compris entre 4 et 9.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la phtalocyanine métallique est une phtalocyanine de fer, éventuellement substituée par des groupements alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone et/ou des groupements sulfoniques en solution aqueuse.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la phtalocyanine métallique est une phtalocyanine de fer, éventuellement substituée par des groupements alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone et/ou des groupements sulfoniques, supportée sur une phase solide choisie dans le groupe des oxydes métalliques réfractaires tels que l'alumine, la zircone, la silice, le tungstate, les argiles et les résines organiques telles que les résines cationiques fonctionnalisées par des groupements ammonium.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur au titane est choisi dans le groupe constitué par les zéolithes au titane sans titane extra-réseau, de diamètre de pores supérieur ou égal à 0,65 nm, de préférence la zéolithe bêta au titane, et les composites méso-poreux au titane.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le rapport molaire catalyseur métallique (exprimé en métal)/oxydant varie de 1/10 à 1/40.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'oxydant est un composé de formule générale  $R_1OOR_2$ , dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  sont choisis identiques ou différents dans le groupe constitué par l'atome d'hydrogène, les groupements alkyle, linéaires ou ramifiés comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'oxydant est choisi dans le groupe constitué par le peroxyde d'hydrogène, le *ter*butyl hydroperoxyde et le *ter*butyl peroxyde.

11 - Procédé selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que l'oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'oxydant est un peracide de formule  $R_3COOOH$ , dans laquelle  $R_3$  est l'hydrogène ou un groupement alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'oxydant est choisi dans le groupe constitué par l'acide peracétique, l'acide performique et l'acide perbenzoïque.

5 14 - Procédé selon l'un des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le rapport massique solution aqueuse/hydrocarbures est compris entre 10/1 et 1/10, et de préférence entre 2/1 et 1/5.

15 - Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 14, à la désulfuration des gazoles hydrotraités, des kérosènes et des essences, notamment des essences issues du craquage catalytique.

1/1

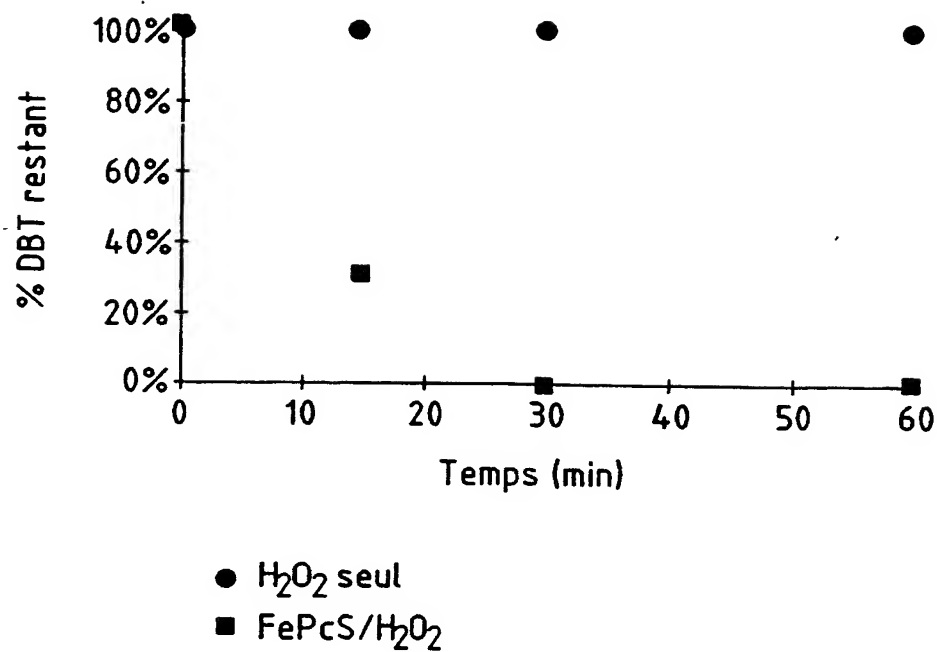


FIG.1

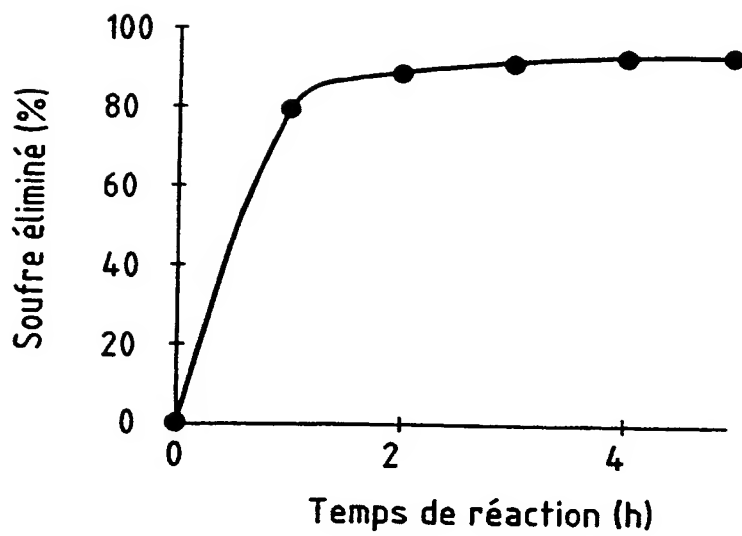


FIG.2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

FR 00/03711

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10G27/12 C10G67/12 C10G53/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10G C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, API Data, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 816 301 A (SORGENTI H) 11 June 1974 (1974-06-11) claims 1-22 column 8, line 3 - line 33 ---	1,3,4,9, 10,12-15
X	EP 0 029 472 A (BIOLEX CORP) 3 June 1981 (1981-06-03)  the whole document ---	1,4, 9-11,14, 15
A	US 3 647 683 A (KELLY JOE T) 7 March 1972 (1972-03-07)  the whole document ---  -/--	1,4, 9-11,14, 15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 2001

Date of mailing of the international search report

09/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

/FR 00/03711

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 565 324 A (FUNAKOSHI IZUMI ;AIDA TETSUO (JP)) 13 October 1993 (1993-10-13) cited in the application claims 1-12 -----	1,3,9-15
A	EP 0 115 382 A (BRITISH PETROLEUM CO PLC) 8 August 1984 (1984-08-08) claims 1-4,6-10 page 4, line 7 -page 5, line 5 -----	
A	FR 1 595 726 A (UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY) 15 June 1970 (1970-06-15) -----	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198632 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H04, AN 1986-211195 XP002147552 & SU 1 203 102 A (AS SIBE CHEM PETROL), 7 January 1985 (1985-01-07) abstract -----	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199042 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H04, AN 1990-318686 XP002147553 & SU 1 549 985 A (PETROCHEM PROD RES), 15 March 1990 (1990-03-15) abstract -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

/FR 00/03711

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3816301	A	11-06-1974	CA 1007253 A GB 1425850 A JP 49052803 A	22-03-1977 18-02-1976 22-05-1974
EP 0029472	A	03-06-1981	AU 568889 B CA 1172591 A JP 2037386 A RO 83371 A SU 1795978 A WO 8101413 A US 4476010 A AT 14896 T AU 3566784 A BR 7909053 A DE 2967499 D DK 318981 A JP 2037386 B JP 56501565 T MC 1404 A	14-01-1988 14-08-1984 07-02-1990 15-03-1984 15-02-1993 28-05-1981 09-10-1984 15-08-1985 21-03-1985 01-09-1981 19-09-1985 16-07-1981 23-08-1990 29-10-1981 26-05-1982
US 3647683	A	07-03-1972	US 3964994 A	22-06-1976
EP 0565324	A	13-10-1993	JP 5286869 A	02-11-1993
EP 0115382	A	08-08-1984	AU 2416684 A CA 1202927 A WO 8402716 A JP 60500450 T NO 843369 A ZA 8400126 A	02-08-1984 08-04-1986 19-07-1984 04-04-1985 23-08-1984 28-08-1985
FR 1595726	A	15-06-1970	DE 1810846 A	08-10-1970
SU 1203102	A	07-01-1986	NONE	
SU 1549985	A	15-03-1990	NONE	

Trade Internationale No

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

### C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

**X** Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y\* document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 mars. 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/03/2001

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zuurdeeg, B

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 565 324 A (FUNAKOSHI IZUMI ; AIDA TETSUO (JP)) 13 octobre 1993 (1993-10-13) cité dans la demande revendications 1-12 ----	1,3,9-15
A	EP 0 115 382 A (BRITISH PETROLEUM CO PLC) 8 août 1984 (1984-08-08) revendications 1-4,6-10 page 4, ligne 7 -page 5, ligne 5 ----	
A	FR 1 595 726 A (UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY) 15 juin 1970 (1970-06-15) ----	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198632 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H04, AN 1986-211195 XP002147552 & SU 1 203 102 A (AS SIBE CHEM PETROL), 7 janvier 1985 (1985-01-07) abrégé ----	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199042 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H04, AN 1990-318686 XP002147553 & SU 1 549 985 A (PETROCHEM PROD RES), 15 mars 1990 (1990-03-15) abrégé -----	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

de Internationale No

ST/FR 00/03711

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3816301 A	11-06-1974	CA 1007253 A GB 1425850 A JP 49052803 A	22-03-1977 18-02-1976 22-05-1974
EP 0029472 A	03-06-1981	AU 568889 B CA 1172591 A JP 2037386 A RO 83371 A SU 1795978 A WO 8101413 A US 4476010 A AT 14896 T AU 3566784 A BR 7909053 A DE 2967499 D DK 318981 A JP 2037386 B JP 56501565 T MC 1404 A	14-01-1988 14-08-1984 07-02-1990 15-03-1984 15-02-1993 28-05-1981 09-10-1984 15-08-1985 21-03-1985 01-09-1981 19-09-1985 16-07-1981 23-08-1990 29-10-1981 26-05-1982
US 3647683 A	07-03-1972	US 3964994 A	22-06-1976
EP 0565324 A	13-10-1993	JP 5286869 A	02-11-1993
EP 0115382 A	08-08-1984	AU 2416684 A CA 1202927 A WO 8402716 A JP 60500450 T NO 843369 A ZA 8400126 A	02-08-1984 08-04-1986 19-07-1984 04-04-1985 23-08-1984 28-08-1985
FR 1595726 A	15-06-1970	DE 1810846 A	08-10-1970
SU 1203102 A	07-01-1986	AUCUN	
SU 1549985 A	15-03-1990	AUCUN	